Ueber den Austausch

von

Chlor, Brom und Jod

zwischen

organischen und anorganischen Halogenverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

einer hohen naturwissenschaftlichen Facultät

der Eberhard-Carl-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Heinrich Spindler

aus Stuttgart.

Tübingen, 1885.

Druck von Heinrich Laupp.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550006_0034

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Lothar Meyer im chem. Hauptlaboratorium der Universität Tübingen ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern Herrn Prof. Dr. v. Marx in Stuttgart und Herrn Prof. Dr. Lothar Meyer meinen innigsten Dank auszusprechen für die mir während meiner Studienzeit bewiesene Theilnahme. Herrn Prof. Dr. L. Meyer sei insbesondere gedankt für die fördernde Unterstützung, welche ich bei der vorliegenden Arbeit von seiner Seite erfahren durfte.

Ueber den Austausch von Chlor, Brom und Jod zwischen organischen und anorganischen Halogenverbindungen.

Ueber die Umsetzung zwischen organischen und anorganischen Halogenverbindungen sind, seit Perkin und Duppa [1]) sich 1859 zum ersten Male mit diesem Gegenstande beschäftigten, sehr zahlreiche Beobachtungen veröffentlicht worden; es wurde durch solche Untersuchungen, an denen sich viele und namhafte Chemiker betheiligt haben, sowohl für die Praxis der Darstellung organischer Halogenverbindungen, als auch für unsere Kenntniss der Umsetzungsbedingungen, ein erhebliches und werthvolles Material geliefert.

Die einzelnen Forscher hatten jedoch bei den Arbeiten dieser Art, da wohl häufig ihr einziges Endziel war, zu bisher unbekannten Halogenderivaten zu gelangen, die Methode so vielfach und so wesentlich abgeändert, unter so erheblich verschiedenen äusseren Bedingungen operirt, dass eine Vergleichung der von ihnen erlangten Resultate nicht zur Entscheidung der Frage führen konnte, ob bei dem Umsatz zwischen organischen und anorganischen Halogenverbindungen Gesetzmässigkeiten stattfinden oder nicht; noch viel weniger natürlich konnten die vielleicht vorhandenen

---

1) Annalen f. Chem. 112, 125.

Gesetze selbst aus solchen Versuchen sich entnehmen lassen.

Es muss nun aber, bei dem heute fast auf dem ganzen Gebiete der Naturwissenschaft und in neuerer Zeit besonders auf dem Felde der Chemie sich geltend machenden Bestreben zu generalisiren, die Erscheinungen unter einheitliche Gesichtspunkte zu ordnen und als Folge einiger Grundgesetze darzustellen, ein hohes Interesse bieten, zu erfahren, ob und in welcher Weise auch der chemische Umsatz zwischen organischen und unorganischen Verbindungen von allgemeinen Gesetzen beherrscht wird.

Brix [1]) und später Köhnlein [2]) hatten, auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Lothar Meyer, es zuerst unternommen, die in Frage stehenden Umsetzungen mit Zugrundlegung einer einheitlichen Beobachtungsmethode zu studiren. Sie machten das Verhalten der anorganischen Halogenverbindungen beim Umsatz zum Gegenstand ihrer Untersuchungen und erprobten die Befähigung der einzelnen einen Umsatz zu bewirken; gleichzeitig ermittelten sie den Antheil, den das mit dem Halogen verbundene Element an der Reaktionsfähigkeit der anorganischen Verbindung nimmt.

In der vorliegenden Arbeit, welche gleichfalls auf Anregung des Herrn Prof. L. Meyer unternommen wurde, habe ich versucht, den Einfluss festzustellen, den die Zusammensetzung und die Constitution der organischen Verbindungen auf ihre Umsetzbarkeit aus-

---

1) Tübinger Inaugural-Dissertation, Tübingen 1882.

2) Tübinger Inaugural-Dissertation 1883 und Annalen d. Chemie u. Pharm. 225, 146 und 171.

übt, und darzulegen, welche gesetzmässige Regeln sich bei dem Umsatz für die organischen Halogenverbindungen ergeben.

Während Brix und Köhnlein (a. a. O.) die anorganischen Halogenverbindungen in möglichst grosser Zahl und in möglichster Mannigfaltigkeit zu ihren Untersuchungen heranzogen, dabei den chemischen Umsatz immer mit denselben zwei oder drei organischen Verbindungen probirten, durfte ich mich, der gestellten Aufgabe entsprechend, darauf beschränken, eine einzige, zur Umsetzung geeignete und wirksame anorganische Halogenverbindung zu nehmen. Die Wahl der organischen Verbindungen andererseits jedoch musste in diesem Falle in numerischer Hinsicht, wie nach Seite der Mannigfaltigkeit, so getroffen werden, dass sich aus den gewonnenen Resultaten ein Gesammtbild des Umsatzes bieten konnte.

Ich nahm die organischen Verbindungen aus der Reihe der Chloride und Bromide, und versuchte deren Umwandlung in die Jodide. Dieser Weg empfahl sich desshalb, weil organische Chloride und auch Bromide in der Regel leichter zu erhalten sind als Jodide, anorganische Jodide hingegen im Allgemeinen besser und zahlreicher bekannt sind als die Bromide. Dann erweisen sich auch die Unterschiede zwischen organischen Chloriden oder Bromiden und den entsprechenden Jodiden grösser als zwischen Chloriden und Bromiden, so dass ein eingetretener Umsatz sich hier leichter zu erkennen geben wird, als bei der Umwandlung von Chloriden in Bromide. Auch gelingt der

Umsatz von Chlorid oder Bromid in Jodid gewöhnlich leichter als von Chlorid in Bromid.

Die zur Verwendung kommende anorganische Jodverbindung musste, da sie zu allen Umsetzungen benützt werden sollte und darum in grösserer Quantität erforderlich war, neben ihrer Reaktionsfähigkeit auch leichte Beschaffbarkeit besitzen.

Wie die Versuche von Brix und Köhnlein gelehrt hatten, bevorzugen Elemente mit kleinem Atomgewicht das Chlor und Brom vor dem Jod; ich konnte also erwarten, mit einem Jodmetall, in welchem das Gewicht des Metallatoms gering ist, namentlich auch im Verhältniss zum Gewicht der äquivalenten Jodmenge, eine Umsetzung der organischen Halogenverbindungen zu erzielen.

Jodkalium, das ich zuerst als zum Umsatz geeignet ins Auge fasste, erwies sich in seiner Wirkung als zu träge.

Versuche mit Jodzink bestätigten den von Brix und Köhnlein gelieferten Nachweis, dass dieser Körper sich den organischen Chloriden gegenüber schwankend verhält.

Nun schritt ich zur Erprobung der Wirksamkeit von Jodcalcium und erlangte bei einigen einleitenden Versuchen, die ich mit Aethylenchlorid und Chloroform einerseits und wasserhaltigem Jodcalcium andererseits anstellte, solch' über Erwarten günstige Resultate, dass ich mich entschloss, dieses Jodid durchweg als Umsetzungsmittel in Anwendung zu bringen.

Das Jodcalcium, aus der Fabrik von H. Trommsdorf in Erfurt, hatte eine weisse oder gelbliche Farbe,

enthielt Krystallwasser und war im Krystallwasser geschmolzen; durch qualitative Analyse ward die chemische Reinheit festgestellt. Ich verwendete das Jodid wie es bezogen worden, in geschmolzenen, strahligkrystallinischen, sehr hygroskopischen Stücken; der Schmelzpunkt lag zwischen 70 und 80° C.; beim Liegen an der Luft, rascher beim Erhitzen, trat Zersetzung ein unter Ausscheidung von Jod. Im luftleeren Raum unterlag das Jodcalcium, auch bei längerem Erhitzen, keiner Veränderung; bei höherer Temperatur verliert es Krystallwasser.

Zur Bestimmung des Krystallwassergehaltes wurde eine abgewogene Menge der Substanz im evacuirten Rohr erhitzt und das ausgetriebene Wasser in einer vorgelegten Chlorcalciumröhre aufgefangen und zur Wägung gebracht. Mehrmals wiederholte Versuche lieferten übereinstimmend 60—61 Gewichtstheile Wasser auf CaJ^2 oder 293 Gewichtstheile Jodcalcium, d. h. einen Wassergehalt von 3—4 Molekeln oder 17 %. Vermuthlich hatte schon das Eindampfen der Salzlösung bei der Bereitung des Jodids einen Krystallwasserverlust herbeigeführt, woraus die für Halogenverbindungen der Erdalkalimetalle etwas auffallende Formel $CaJ^2 + 3^1/_2 H^2O$ sich erklärt.

Von organischen Verbindungen wurden der Einwirkung des Jodcalciums unterworfen die verschiedenen Chlorderivate des Methans, Aethans und Propans, die Athylen- und Aethylidenchlorobromide, Allylchlorid, Bromide des Propans, Acetylchlorid, gechlortes Acetylchlorid und gechlorte Säureester, Chlorbenzole u. s. w.

Diese Substanzen, theilweise von Kahlbaum in Berlin bezogen, zu einem Theil von mir selbst dargestellt und zum Theil der Präparatensammlung des Laboratoriums entnommen, wurden durch ihre Siedpunkte, bezw. Schmelzpunkte, und andere Merkmale auf ihre Reinheit geprüft, nöthigenfalls vor der Verwendung mittelst des Linnemann'schen Destilliraufsatzes fraktionirt.

Da verschiedene der zu erwartenden organischen Jodide, wie z. B. Tetrajodkohlenstoff, Aethylenjod u. a., eine hohe Temperatur nicht zu ertragen vermögen, namentlich beim Erhitzen an der Luft leicht eine Zersetzung erleiden, so beschloss ich die Umsetzungstemperatur möglichst niedrig zu halten, den Umsatz dabei aber durch Vergrösserung der Einwirkungsdauer zu erhöhen. Ausserdem nahm ich, um einem Einfluss des Sauerstoffs der Luft zu entgehen, die Reaktionen im Vacuum vor.

Die organische Halogenverbindung wurde, falls sie flüssig, in ein Glasröhrchen eingeschmolzen, so dass das Röhrchen fast ganz erfüllt war; man brachte nun dieses Substanzröhrchen mit der berechneten Menge Calciumjodid in ein weites Glasrohr, sog. Bombenrohr, das ausgezogen, luftleer gepumpt und zugeschmolzen wurde. Das Gläschen mit der organischen Substanz liess sich durch Schütteln zertrümmern.

Da die Beobachtung zeigte, dass selbst geringe Mengen Feuchtigkeit eine Jodabscheidung bewirken und die Reaktion beeinträchtigen, so wurde, abgesehen von dem Krystallwasser, jede Spur von Wasser vermieden, die organischen Präparate vor der Verwen-

dung gut mit Chlorcalcium getrocknet, die Röhren vollständig trocken gehalten und das Calciumjodid nach Möglichkeit daran verhindert, durch Verweilen an der Luft Feuchtigkeit anzuziehen. Ein rasches Operiren war bei der grossen Hygroscopicität des Jodcalciums hier immer geboten.

Bei der Berechnung der zu einer Umsetzung erforderlichen Menge des anorganischen Salzes wurde dasselbe als wasserfrei angenommen, so dass die organische Substanz immer in geringem Ueberschuss vorhanden und dem anorganischen Bestandtheil des Röhreninhalts Gelegenheit zu vollständiger Umsetzung geboten war.

Die Röhren setzte ich, nachdem sie in der beschriebenen Weise mit dem Reaktionsgemenge beschickt worden, in einem Luftbad — es wurde dazu ein mit Regulator versehener Ofen von Babo verwendet — während 120 Stunden ununterbrochen einer Temperatur von 70—75° C. aus. Die Temperatur von 75° hatte sich aus den Vorversuchen als die geeignetste ergeben, um eine Umsetzung zu bewirken, ohne eine Zerstörung des gebildeten organischen Jodides befürchten zu müssen. Wenn man bei dieser Temperatur 120 Stunden lang erhitzte, so war auch das am leichtesten umsetzbare Chlorid oder Bromid nicht völlig in Jodid verwandelt, wodurch die Vergleichung der umgesetzten Mengen der einzelnen Verbindungen erleichtert wurde.

Nach dem Erhitzen hatte sich in den Röhren gewöhnlich etwas Jod ausgeschieden, wohl herrührend von einer geringen Menge in Folge des langen Er-

hitzens zersetzten organischen Jodids. Wo sich bei der Umsetzung ein fester organischer Körper gebildet hatte, wurde derselbe von der dabei befindlichen Flüssigkeit durch Filtration getrennt, durch Waschen mit Wasser von anorganischen Salzen und von Jod befreit, über Schwefelsäure getrocknet und dann weiter untersucht. Die etwa noch in der Röhre befindliche Flüssigkeit, durch freies Jod immer roth oder bräunlich gefärbt, goss ich vom festen Röhreninhalt ab, entfärbte sie durch Schütteln mit metallischem Quecksilber und bestimmte ihren Siedpunkt. Aus dem bei dieser Wegnahme des freien Jods mittelst Quecksilber sich bildenden Mercurijodid regenerirte ich das Quecksilber durch Kochen mit Eisenfeile und Wasser.

Der übrige Röhreninhalt, aus den Halogensalzen des Calciums und etwas freiem Jod bestehend, wurde in Wasser aufgelöst, die wässerige Lösung zum Zweck der Entfernung etwa vorhandener organischer Verbindungen und des freien Jods längere Zeit mit Wasser gekocht, bis sie sich beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff nicht mehr röthete. Man konnte alsdann sicher sein, dass alle organischen Substanzen sich gleichfalls mit den Wasserdämpfen verflüchtigt hatten. Es war nicht rathsam, die Lösung der Salze bis zur Trockene zu dampfen, da das Jodcalcium beim Eindampfen an der Luft leicht eine theilweise Zersetzung erleidet.

Um die jeweilige Grösse des Umsatzes zu erfahren, unterwarf ich einen Theil der Lösung der anorganischen Salze der quantitativen Analyse. Enthielt die Lösung nur ein Gemenge von Chlorid und Jodid,

oder von Bromid und Jodid, so wurde mit Silbernitrat völlig ausgefällt, der Niederschlag gewogen, im Chlorstrom geglüht und aus dem Gewichtsverlust das Verhältniss der Calciumsalze in der Lösung berechnet. Bei der Einwirkung von Jodcalcium auf die Chlorobromide musste die Analyse sich auf die Ermittlung von Chlor, Brom und Jod neben einander erstrecken; ich führte dies aus nach der von Fresenius [1]) angegebenen Methode, die sich für den hier in Betracht kommenden Zweck als hinreichend genau und zuverlässig bewährte. Das Jod wurde mittelst salpetriger Säure in Freiheit gesetzt, in Schwefelkohlenstoff aufgenommen und seiner Menge nach durch eine titrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natron bestimmt; in der, von dem das freie Jod enthaltenden Schwefelkohlenstoff abgetrennten Flüssigkeit bestimmte ich Chlor und Brom wie oben durch Ausfällen mit Silbernitat und Glühen im Chlorstrom.

Zur besseren Vergleichung gab ich den Werth des Umsatzes in Prozenten an: aus der durch die Analyse sich ergebenden Menge Jodsilber berechnete ich die ihr entsprechende Menge Chlorsilber (bezw. Bromsilber); diese Zahl, zu der faktisch gefundenen Menge Chlorsilber (bezw. Bromsilber) addirt, gibt den für einen völligen, d. h. 100prozentigen Umsatz erforderlichen Werth, mit dessen Hilfe sich der eingetretene Umsatz leicht in Prozenten ausdrücken lässt durch einen einfachen Proportionssatz.

---

1) Anleitung zur quantitat. chem. Analyse, 1. Bd. § 145, b, β und § 169, 3, c.

Der Umsatz, in Prozenten ausgedrückt, verhält sich zu 100, wie die durch Analyse gefundene Menge Chlor- (bezw. Brom-)silber zu der Summe aus dieser Chlorsilbermenge und derjenigen, welche dem gefundenen Jodsilber entspricht.

Allen Berechnungen der Analysen liegen die Atomgewichtszahlen zu Grunde, wie solche sich nach den neuesten Bestimmungen der Atomgewichte ergeben.

Einwirkung auf Methylenchlorid CH^2Cl^2.

$$CH^2Cl^2 + CaJ^2 =$$

2,8 gr Methylenchlorid vom Siedpunkt 40,5° wurden mit 9,7 gr Jodcalcium erhitzt.

Nach dem Erhitzen befand sich in der Röhre eine braune Flüssigkeit, die, nachdem das freie Jod entfernt worden, bei 60° zu sieden anfieng. Der Siedpunkt stieg ziemlich rasch bis gegen 175°, wo eine Zersetzung unter Jodausscheidung eintrat. Da der Siedpunkt des Methylenjodids bei 180° liegt, bei welcher Temperatur gleichzeitig eine theilweise Zersetzung erfolgt, so ist eine Umsetzung erwiesen. Obgleich der Schmelzpunkt des Methylenjodids bei + 4° liegt, konnte ich die Flüssigkeit in einer Kältemischung nicht zum Erstarren bringen, vermuthlich wegen des beigemengten Chlorids.

Die Analyse der anorganischen Salze lieferte folgendes Ergebniss:

2,0843 gr Ag(Cl+J); nach dem Glühen im Cl-strom
1,6899 gr Ag(Cl+Cl); somit
0,3944 gr Glühverlust.

Danach berechnet sich:

1,0132 gr AgJ, entsprechend 0,6188 gr AgCl;
1,0711 gr AgCl.
Der Umsatz = 63,383 %.

Diese Umsetzung liesse sich wohl sehr gut zur Darstellung von Methylenjodid verwenden, statt der sonst üblichen der Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor auf Jodoform [1]); es müsste alsdann die Trennung des Jodids von nicht umgewandeltem Methylenchlorid durch fraktionirte Destillation bei vermindertem Druck geschehen.

Einwirkung auf Chloroform $CHCl^3$.

$$2CHCl^3 + 3CaJ^2 =$$

1,35 gr Chloroform, vom Siedpunkt 60,5° — wie alle in dieser Arbeit vorkommenden Temperaturangaben auf mittleren Tübinger Barometerstand von 720 mm bezogen — wurden mit 5,0 gr Calciumjodid erhitzt.

In der Röhre zeigten sich nach dem Erhitzen gelbe Tafeln von Jodoform, dessen Natur durch den Schmelzpunkt und die Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen constatirt wurde. Die in der Röhre befindliche Flüssigkeit erwies sich nach dem Siedpunkt als unverändertes Chloroform.

Bei der Analyse der Calciumsalze erschien folgendes Resultat:

1,8448 gr Ag (Cl + J); nach dem Glühen im Cl-strom
1,2085 gr Ag (Cl + Cl^1); somit
0,6363 gr Glühverlust.

1) Baeyer, Berichte der chem. Gesellschaft, 1872, 1095.

Es berechnet sich danach:

AgJ = 1,6345 gr, entsprechend 0,9982 gr AgCl;
AgCl = 0,2103 gr.
Umsatz= 17,402 %.

Eine Wiederholung dieses Versuches stellte ich bei 100° an, wobei die Umsetzung des Chloroforms eine viel weiter gehende war; die Umsetzungstemperatur darf jedoch nicht über 140° gesteigert werden, da sonst, wie Beobachtungen zeigten, eine Zersetzung des entstehenden Jodoforms eintritt.

Einwirkung auf Tetrachlorkohlenstoff.

$$CCl^4 + 2CaJ^2 =$$

2,3 gr Tetrachlorkohlenstoff vom Siedpunkt 75,5° und 8,8 gr Calciumjodid wurden erhitzt.

Die Röhrenwand war nach dem Erhitzen mit kleinen, zinnoberrothen Oktaëdern bedeckt; ausserdem befand sich in der Röhre unverändertes Tetrachlorid.

Eine Analyse der anorganischen Salze ergab:

$Ag(Cl+J)$ = 1,0507 gr
nach dem Glühen im Cl-strom: $Ag(Cl+Cl^1)$ = 0,6799 gr
Glühverlust = 0,3708 gr

Woraus folgt:

AgJ = 0,9525 gr
AgCl = 0,0982 gr
Umsatz = 14,443 %.

Durch länger fortgesetztes Erhitzen gelingt es, das Perchlormethan fast vollständig umzuwandeln, doch darf dieses Erhitzen nicht über 80° stattfinden, da der Tetrajodkohlenstoff auch im Vacuum keine höhere Temperatur zu ertragen vermag, sondern sich zersetzt

in Jod und Kohle. Die gebildeten rothen Oktaëder lassen sich vom übrigen Röhreninhalt leicht trennen durch Behandeln mit Wasser; das Perjodmethan bleibt unverändert zurück und kann über Schwefelsäure getrocknet werden.

Gustavson[1]), der diesen Körper zuerst darstellte durch Einwirkung einer Lösung von Aluminiumjodid in Schwefelkohlenstoff auf Tetrachlorkohlenstoff, gibt an, dass sich derselbe an der Luft gleich zersetzt. Ich konnte das von mir dargestellte Kohlenstofftetrajodid mehrere Tage in trockener oder feuchter Luft liegen lassen, ehe sich dasselbe zu zersetzen anfieng, indem es sich dunkel färbte und dann Jod ausschied. Beim Lösen in Schwefelkohlenstoff trat Zersetzung ein, ebenso beim Erhitzen auf 60°. Mit Wasserdämpfen destillirt ein kleiner Theil unzersetzt über. Merkwürdiger Weise zersetzten sich die Krystalle sowie die Lösung des Tetrajodids in Schwefelkohlenstoff rascher in einer trockenen Kohlensäureatmosphäre als an der Luft.

Einwirkung auf Aethylenchlorid $CH^2Cl \cdot CH^2Cl$.

$$CH^2Cl \cdot CH^2Cl + CaJ^2 =$$

1,4 gr Aethylenchlorid, bei 82° siedend, wurden mit 4,2 gr Jodcalcium erhitzt.

Der Röhreninhalt war zum grössten Theil fest, das entstandene organische Jodid in Form von farblosen Blättchen. Diese zeigten den Schmelzpunkt 81—82°, färbten sich im Lichte bald braun und zer-

1) Berichte der chem. Gesellschaft 1874, 128; Ann. f. Chem. 172, 173.

setzten sich beim Erhitzen über 84° unter Ausscheidung von Jod. Es war somit eine Umwandlung in Aethylenjodid erfolgt, deren Grösse durch die Analyse also festgestellt wurde:

$$\text{Ag (Cl + J)} = 1{,}0041 \text{ gr}$$

nach dem Glühen im Cl-strom: $\text{Ag (Cl + Cl}^1\text{)} = 0{,}9232$ gr

$$\text{Glühverlust} = 0{,}0809 \text{ gr}$$

$$\text{AgJ} = 0{,}2078 \text{ gr}$$

$$\text{AgCl} = 0{,}7963 \text{ gr}$$

$$\text{Umsatz} = 86{,}254\ \%.$$

Diese Umsetzung ist für die Darstellung von Aethylenjodid sehr geeignet, da der Prozess glatter verläuft als bei der von Semenoff [1]) herrührenden Methode der Sättigung von absolutem Alkohol und Jod mit Aethylengas. Es braucht dabei das Rohr nicht luftleer gepumpt zu sein, in welchem Falle man das Jodid in langen farblosen Nadeln statt wie vorher erwähnt in Blättchen erhält. Die Umsetzungstemperatur darf nicht höher als 80° sein. Um das Aethylenjodid von freiem Jod zu trennen, kann man mit einer verdünnten Lösung von schwefliger Säure auswaschen. Das Jodid lässt sich im Vacuum sublimiren und mit Wasserdämpfen unter theilweiser Zersetzung verflüchtigen.

P. van Romburgh [2]) erhielt bei der Einwirkung von Jodcalcium auf Aethylenchlorid nur eine geringe Ausbeute, worauf später zurückzukommen sein wird.

---

1) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, 1864, 483.

2) Recueil des travaux chimiques des Pays Bas, 1. Bd. p. 151.

Einwirkung auf Aethylidenchlorid $CH^3 \cdot CHCl^2$.

$$CH^3 \cdot CHCl^2 + CaJ^2 =$$

1,6 gr von dem bei 58—58,2° siedenden Aethylidenchlorid, welches zu den von Steudel [1]) veröffentlichten Versuchen über Transpiration von Dämpfen gedient hatte, wurden mit 4,7 gr Calciumjodid erhitzt.

Der flüssige Theil des Röhreninhalts war durch freies Jod röthlich gefärbt und fieng bei 60° zu sieden an; allmälig stieg der Siedpunkt auf 177°, wobei Zersetzung unter Ausscheidung von Jod stattfand. Es hatte somit eine theilweise Umwandlung in Aethylidenjodid sich vollzogen.

Bei der Analyse der anorganischen Salze ergab sich: 0,8031 gr Ag (Cl + J); nach dem Glühen im Chlorstrom: 0,5825 gr Ag (Cl + Cl[1]); somit

0,2206 gr Glühverlust.

Daraus berechnet sich:

$$AgJ = 0{,}5666 \text{ gr}$$
$$AgCl = 0{,}2365 \text{ gr}$$
$$\text{Umsatz} = 40{,}60\ \%.$$

Wollte man diese Umsetzung zur Darstellung von Aethylidenjodid benützen, statt der Einwirkung von Aluminiumjodid und Schwefelkohlenstoff auf das Chlorid [2]), so müsste das Erhitzen länger fortgesetzt, die Temperatur auf 100° gesteigert werden und die Trennung des Jodids von unverändertem Chlorid durch fraktionirte Destillation unter vermindertem Druck geschehen.

1) Wied. Ann. 1882, (16), 375.

2) Gustavson, Berichte der chem. Gesellschaft 1874, 731.

Einwirkung auf Monochloräthylenchlorid.

$$2CH^2Cl \cdot CHCl^2 + 3CaJ^2 =$$

1,5 gr Monochloräthylenchlorid, ebenfalls von Steudel (a. a. O.), vom Siedpunkt 112,8—113,3°, wurden mit 5,0 gr Jodcalcium erhitzt.

Die nach dem Erhitzen in der Röhre befindliche Flüssigkeit zeigte den Siedpunkt 113°; ein Umsatz konnte aus organischen Umsetzungsprodukten nicht constatirt werden.

Die Analyse der anorganischen Salze lieferte folgendes Resultat:

1,7938 gr Ag(Cl+J); nach dem Glühen im Chlorstrom:
1,1275 gr Ag(Cl+Cl¹)
0,6663 gr Glühverlust; sonach

1,7116 gr AgJ
0,0822 gr AgCl

Umsatz = 7,290 %, also sehr gering.

Einwirkung auf symm. Tetrachloräthan.

$$CHCl^2 \cdot CHCl^2 + 2CaJ^2 =$$

1,3 gr symmetrisches Tetrachloräthan, bei 145° siedend, und 4,6 gr Calciumjodid wurden zusammen erhitzt.

Auch hier war nach dem Erhitzen keine Veränderung wahrzunehmen; die in der Röhre befindliche Flüssigkeit gieng constant bei 145° über.

Das Analysiren der Calciumsalze hatte folgendes Ergebniss:

1,8098 gr Ag(Cl+J); nach dem Glühen im Cl-strom:
1,1110 gr Ag(Cl+Cl¹)
0,6988 gr Glühverlust; entsprechend

1,7951 gr AgJ
0,0147 gr AgCl
1,323 % Umsatz,

also noch geringer als im vorigen Falle.

Einwirkung auf Pentachloräthan.

$$2CHCl^2 \cdot CCl^3 + 5CaJ^2 =$$

1,1 gr Pentachloräthan, den Siedpunkt 156° zeigend, wurden mit 4,0 gr Jodcalcium erhitzt.

Der flüssige Theil des Röhreninhalts gieng nach dem Erhitzen wieder unverändert bei 156° über; ein Umsatz war nicht zu bemerken.

Eine Analyse der anorganischen Salze ergab die Zahlen:

$Ag(Cl+J) = 0{,}5294$ gr
nach dem Erhitzen im Cl-strom $Ag(Cl+Cl^1) = 0{,}3255$ gr
somit Glühverlust $= 0{,}2039$ gr

Es folgt daraus:

AgJ = 0,5238 gr
AgCl = 0,0056 gr
Umsatz = 1,720 %.

Die drei zuletzt beschriebenen Versuche lassen aus der Analyse der Calciumsalze erkennen, dass ein Umsatz eingetreten, doch ist derselbe zu gering, als dass die entstehende organische Verbindung gewonnen werden konnte. Eine längere Einwirkung von Calciumjodid auf die organischen Chloride müsste wohl die entsprechenden Jodide liefern, die noch auf keinem Wege dargestellt sind.

Der Umsatz für Pentachloräthan stellt sich höher als der für Tetrachloräthan, doch sind beide Werthe

zu klein und ihr Unterschied zu wenig entfernt von der Fehlergrenze, als dass daraus ein Widerspruch mit der sonst sich ergebenden Regel entnommen werden könnte, dass der Umsatz um so schwieriger, je grösser die Anzahl der Halogenatome.

Einwirkung auf Perchloräthan C^2Cl^6.

$$CCl^3 \cdot CCl^3 + 3CaJ^2 =$$

Als ich zu diesem Versuch äquivalente Mengen Hexachloräthan und Jodcalcium auf einander einwirken liess, war nach dem Erhitzen kein Chlorcalcium nachweisbar; erst bei 200° trat ein geringer Umsatz ein unter gleichzeitigem Zerfall des entstehenden Jodids in Jod und Kohle. Mit Zuhilfenahme von Alkohol, ebenfalls im luftleeren Rohr, bei der Reaktion war keine Umsetzung zu erzielen. Gustavson [1]), welcher die Umsetzung mit Aluminiumjodid und Schwefelkohlenstoff bewirken wollte, beobachtete Zersetzung unter Bildung von Jod und Perchloräthylen. Es erscheint demnach die Existenzfähigkeit des Hexajodäthans fraglich.

Einwirkung auf normales Propylbromid.

$$2CH^3 \cdot CH^2 \cdot CH^2Br + CaJ^2 =$$

3,0 gr normales Propylbromid, bei 70° siedend, wurden mit 3,6 gr Jodcalcium erhitzt.

Die in der Röhre befindliche Flüssigkeit zeigte sich nach dem Erhitzen schwach gelblich gefärbt, fieng

---

1) Berichte der chem. Gesellschaft 1876, 1607.

bei 75° zu sieden an und stieg im Siedpunkt allmälig auf 99°. Da der Siedpunkt des normalen Propyljodids bei 102° liegt, so war eine Umsetzung eingetreten.

Bei der Analyse der anorganischen Salze stellte sich dieser Umsatz folgendermassen heraus:

$Ag(Br+J) = 1{,}6823$ gr

nach dem Glühen im Cl-strom: $Ag(Cl+Cl^1) = 1{,}2132$ gr

Glühverlust $= 0{,}4691$ gr

$AgJ = 0{,}4636$ gr; entsprechend 0,3710 gr AgBr

$AgBr = 1{,}2187$ gr

Umsatz = 76,662 %.

Einwirkung auf Isopropylbromid.

$$2CH^3 \cdot CHBr \cdot CH^3 + CaJ^2 =$$

3,1 gr Isopropylbromid, vom Siedpunkt 59°, wurden mit 3,8 gr Calciumjodid zusammengebracht.

Die im Rohr befindliche Flüssigkeit wurde nach dem Erhitzen destillirt; der Siedpunkt war anfangs 64° und stieg dann rasch auf 86,5°. Da der Siedpunkt des Isopropyljodids bei 89° liegt, so war eine Umsetzung erfolgt; die Grösse derselben gab die Analyse der Calciumsalze:

$Ag(Br+J) = 1{,}0894$ gr

nach dem Erhitzen im Cl-strom: $Ag(Cl+Cl^1) = 0{,}7958$ gr

Glühverlust $= 0{,}2936$ gr

Daraus berechnet sich:

$AgJ = 0{,}2337$ gr (= 0,1870 gr AgBr)

$AgBr = 0{,}8557$ gr

Umsatz = 82,066 %.

Einwirkung auf Allylchlorid.

$$2CH^2 : CH \cdot CH^2Cl + CaJ^2 =$$

Auf 2,1 gr Allylchlorid vom Siedpunkt 46° liess ich 4,1 gr Jodcalcium einwirken.

Während des Erhitzens hatte sich etwas Kohle und Jod ausgeschieden, herrührend von einer geringen Menge zersetzten Allyljodids. Die in der Röhre befindliche Flüssigkeit zeigte den Siedpunkt 98°, war somit Allyljodid.

Der feste Theil des Röhreninhalts gab beim Analysiren folgendes Resultat:

	$Ag(Cl+J) = 0{,}6961$ gr
nach dem Erhitzen im Cl-strom	$Ag(Cl+Cl^1) = 0{,}6800$ gr
	Glühverlust $= 0{,}0161$ gr

Es berechnet sich daraus:

$$AgJ = 0{,}0413 \text{ gr}$$
$$AgCl = 0{,}6548 \text{ gr}$$
$$\text{Umsatz} = 96{,}294\ \%.$$

Zur Darstellung kleiner Mengen Allyljodid aus dem nach der Methode von Tollens[1]) zu gewinnenden Chlorid eignet sich diese Methode recht gut, statt der sonst gebräuchlichen mit Glycerin und Phosphorjodür[2]), da die Reinigung des Allyljodids leichter gelingt.

Einwirkung auf β-Dichlorhydrin.

$$CH^2Cl \cdot CHCl \cdot CH^2OH + CaJ^2 =$$

2,75 gr β-Dichlorhydrin von 178—179° Siedpunkt wurden mit 6,3 gr Calciumjodid erhitzt.

1) Annalen f. Chemie, 156, 154.

2) Kanonnikoff und Saytzeff, Ann. d. Chemie 185, 191.

Nach dem Erhitzen war fast alle Flüssigkeit in der Röhre verschwunden, es zeigte sich bedeutende Jod- und Kohlenausscheidung, einige gelbliche Oeltröpfchen waren scheinbar auch darunter, die aber nicht gesammelt werden konnten.

Die Analyse der anorganischen Salze ergab:

$$Ag(Cl+J) = 1{,}3093 \text{ gr}$$

nach dem Glühen im Cl-strom: $Ag(Cl+Cl^1) = 1{,}2557$ gr

$$\text{Glühverlust} = 0{,}0536 \text{ gr}$$

Daraus berechnet sich:

$$AgJ = 0{,}1377 \text{ gr}$$
$$AgCl = 1{,}1716 \text{ gr}$$
$$\text{Umsatz} = 93{,}303\ \%.$$

Claus und Naumacher[1]), welche das Dijodhydrin darstellten durch Einwirkung von Jodkalium und Wasser auf Dichlorhydrin, geben an, dass sich dasselbe beim Erhitzen auf 70—76° zersetzt; da dies gerade die von mir gewählte Umsetzungstemperatur ist, so hat man eine Erklärung für das Nichtauftreten von Dijodhydrin bei meinem Versuch. Vielleicht würde es gelingen, die Umsetzung mit Jodcalcium bei niedrigerer Temperatur oder unter Mitanwendung von Alkohol zu bewirken, doch habe ich darüber keine Untersuchungen angestellt.

Einwirkung auf Trichlorhydrin.

$$2CH^2Cl \cdot CHCl \cdot CH^2Cl + 3CaJ^2 =$$

2,4 gr Trichlorhydrin, dargestellt durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β-Dichlorhydrin[2]) und

1) Berichte der chem. Gesellschaft 1872, 353.

2) Berthelot, Chimie organique, II.

bei 154° siedend, brachte ich mit 7,25 gr Calciumjodid zusammen.

Nach dem Erhitzen war der grösste Theil der Flüssigkeit in der Röhre verschwunden, man bemerkte bedeutende Jod- und Kohlenausscheidung; ein Druck war beim Oeffnen des Rohres nicht wahrzunehmen.

Es konnte auch hier, wie im vorigen Versuch, die eingetretene Umsetzung nur aus der Analyse der Calciumsalze erwiesen werden; diese Analyse ergab:

$$Ag(Cl+J) = 2{,}1835 \text{ gr}$$

nach dem Glühen im Cl-strom: $Ag(Cl+Cl^1) = 1{,}7325$ gr

$$\text{Glühverlust} = 0{,}4510 \text{ gr}$$

Danach berechnet sich:

$$AgJ = 1{,}1586 \text{ gr}$$
$$AgCl = 1{,}0249 \text{ gr}$$
$$\text{Umsatz} = 59{,}156\,\%.$$

Gustavson[1]) beobachtete bei der Einwirkung von Aluminiumjodid auf Trichlorhydrin eine Zersetzung unter Bildung von Jod, Allyljodid und Aluminiumchlorid. Bei meinem Versuch war offenbar keine Allylverbindung entstanden; soviel ist jedenfalls erwiesen, dass Trijodhydrin, wenn überhaupt existenzfähig, einen sehr unbeständigen Körper darstellt.

Einwirkung auf Acetylchlorid.

$$2CH^3 \cdot CO \cdot Cl + CaJ^2 =$$

Man erhitzte 3,4 gr bei 51° siedendes Acetylchlorid mit 6,4 gr Calciumjodid.

Beim Oeffnen der Röhre nach dem Erhitzen ent-

1) Berichte der chem. Gesellschaft 1876, 1607.

wich eine geringe Menge Gas, das in Wasser aufgefangen wurde und sich als Jodwasserstoff erwies; zugleich war der Geruch nach Essigsäure wahrnehmbar.

Die in der Röhre enthaltene braune Flüssigkeit gieng bei der Destillation anfangs bei 51° über, später zwischen 105 und 107°, entsprechend dem Siedpunkt des Acetyljodids (108°).

Die anorganischen Salze gaben bei der Analyse:

$$Ag(Cl+J) = 1{,}4070 \text{ gr}$$

nach dem Glühen im Cl-strom: $Ag(Cl+Cl^1) = 1{,}0143$ gr

$$\text{Glühverlust} = 0{,}3927 \text{ gr}$$

Woraus folgt:

$$AgJ = 1{,}0088 \text{ gr}$$
$$AgCl = 0{,}3982 \text{ gr}$$
$$\text{Umsatz} = 39{,}258\ \%.$$

Wie die Beobachtung lehrt, übt das Krystallwasser des Jodcalciums keinen oder einen ganz minimalen zersetzenden Einfluss auf Acetylchlorid oder das gebildete Jodid aus. Man kann somit diese Umsetzung zur Darstellung von Acetyljodid verwenden, die wohl einfacher ist als die Methode von Guthrie [1]) mittelst Essigsäureanhydrid, Jod und Phosphor.

Einwirkung auf Monochloressigsäureäthylester.

$$2\,CH^2Cl \cdot CO \cdot O \cdot C^2H^5 + CaJ^2 =$$

3,1 gr Monochloressigsäureäthylester, bei 141° siedend, wurden mit 3,75 gr Jodcalcium erhitzt.

Nach dem Erhitzen zeigte sich eine geringe Ausscheidung von Kohle in der Röhre; die in derselben

---

1) Ann. f. Chemie 103, 335.

befindliche Flüssigkeit hatte einen angenehmen aber scharfen, die Augen zu Thränen reizenden Geruch. Beim Destilliren stieg der Siedpunkt auf 175°, wobei Zersetzung der Flüssigkeit unter Ausscheiden von Jod stattfand. Der Siedpunkt des monojodirten Essigsäureesters liegt bei 175—180°, es hatte also eine Umwandlung stattgefunden, wie solche auch Brix mit verschiedenen anorganischen Jodverbindungen gelungen war.

Die Analyse der Calciumsalze führte zu folgendem Resultat:

$$\text{Ag(Cl+J)} = 0{,}7707 \text{ gr}$$

nach dem Glühen im Cl-strom: $\text{Ag(Cl+Cl}^1) = 0{,}7380$ gr

$$\text{Glühverlust} = 0{,}0327 \text{ gr}$$

Es folgt hieraus:

$$\text{AgJ} = 0{,}0840 \text{ gr}$$
$$\text{AgCl} = 0{,}6867 \text{ gr}$$
$$\text{Umsatz} = 93{,}048\ \%.$$

Perkin und Duppa [1]) haben dieses Jodid aus dem Bromid, Butlerow [2]) dasselbe aus dem Chlorid erhalten durch Einwirkung von Kaliumjodid und Alkohol.

Einwirkung auf Dichloressigsäureäthylester.

$$\text{CHCl}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}^2\text{H}^5 + \text{CaJ}^2 =$$

Ich brachte 2,75 gr Dichloressigsäureäthylester vom Siedpunkt 155° zusammen mit 5,15 gr Jodcalcium.

Der Röhreninhalt ergab sich nach dem Erhitzen als eine schwarze, zähe und harzige Masse neben den anorganischen Haloidsalzen. Die harzige Masse wurde, von den Salzen abgetrennt, mit Aether ausgeschüttelt;

1) Ann. für Chemie 112, 125.

2) Berichte der chem. Gesellschaft 1872, 479.

der Aetherauszug bis zum Abdunsten des Aethers auf dem Wasserbad erwärmt und dann mit Wasser versetzt. Es schied sich eine gelbliche, ölige Flüssigkeit ab, von sehr scharfem, die Augen zu Thränen reizendem Geruch; ohne Zweifel die von Perkin und Duppa[1]) aus dem Dibromessigsäureester mittelst Jodkalium und Alkohol dargestellte Verbindung $CHJ^2 \cdot CO \cdot O \cdot C^2H^5$.

Eine Analyse der anorganischen Salze ergab:

$Ag(Cl+J) = 0{,}6900$ gr

nach dem Glühen im Cl-strom: $Ag(Cl+Cl^1) = 0{,}6562$ gr

Glühverlust $= 0{,}0338$ gr

Woraus folgt:

$AgJ = 0{,}0868$ gr

$AgCl = 0{,}6032$ gr

Umsatz $= 91{,}922$ %.

Die etwas auffallende Thatsache der fast gleichen Umsetzung von Mono- und von Dichloressigester wurde durch eine Wiederholung des Versuchs bestätigt.

Einwirkung auf Monochloracetylchlorid.

a) $CH^2Cl \cdot COCl + CaJ^2 =$

Ich liess äquivalente Mengen Jodcalcium und Monochloracetylchlorid auf einander einwirken. Das gechlorte Acetylchlorid, aus Phosphortrichlorid und gechlorter Essigsäure dargestellt, zeigte den Siedpunkt 104,5°.

Nach dem Erhitzen war in der Röhre alle Flüssigkeit bis auf Spuren verschwunden; es zeigte sich eine bedeutende Jodausscheidung.

Die Analyse der anorganischen Salze stellte fest,

---

1) Ann. für Chemie 112, 125.

dass alles Jodcalcium sich in Chlorcalcium verwandelt hatte.

b) $2CH^2Cl \cdot COCl + CaJ^2 =$

Bei einem zweiten Versuch liess ich auf das gechlorte Acetylchlorid die Hälfte der äquivalenten Menge Jodcalcium einwirken.

Es befand sich nach dem Erhitzen noch etwas Flüssigkeit in der Röhre; bedeutende Ausscheidung von Jod hatte stattgefunden. Beim Oeffnen der Röhre entwich ein Gas, das zum Zweck der Analyse in Wasser geleitet wurde und sich als Chlorwasserstoff erwies; daneben war ein starker Geruch nach Essigsäure zu bemerken.

Das anorganische Salz ergab bei der Analyse die vollständige Abwesenheit von Jodcalcium.

Diese beiden Versuche zeigen, dass die Umsetzung des Chlorides vor sich geht, ohne dass es aber möglich wäre, das entstehende Monojodacetyljodid festzuhalten. Wie die Reaktion bei dem zweiten Versuch, mit der Hälfte der äquivalenten Menge, verläuft, ist aus den Zersetzungsprodukten nicht recht zu ersehen. Vermuthlich bildet sich zuerst Jodacetylchlorid; denn eine Vergleichung der mit Monochloressigester und mit Chloracetyl angestellten Versuche macht es wahrscheinlich, dass dasjenige Chloratom leichter herausgeht, welches an dem mit H^2 verbundenen Kohlenstoffatom hängt, als das an dem mit O verbundenen Kohlenstoff.

Einwirkung auf Monochlorbenzol.

$$2C^6H^5Cl + CaJ^2 =$$

Aequivalente Mengen Monochlorbenzol und Jodcalcium wurden wie gewöhnlich erhitzt, ohne dass eine Umsetzung eintrat. Selbst bei einer Temperatur von 120° und 60stündigem Erhitzen konnten in den anorganischen Salzen nur Spuren von Chlor nachgewiesen werden.

Es ist dieses Ergebniss in Uebereinstimmung mit der von Gustavson [1]) gemachten Beobachtung, dass Aluminiumjodid bei gechlorten Kohlenwasserstoffen nur in der Seitenkette das Chlor durch Jod zu ersetzen vermag, nicht aber im Benzolkern.

Ein Versuch mit bei 53° schmelzendem Paradichlorbenzol ergab nicht den geringsten Umsatz.

Einwirkung auf Aethylenchlorobromid.

a) $CH^2Cl \cdot CH^2Br + CaJ^2 =$

Das verwendete Aethylenchlorobromid war von Vollmar [2]) dargestellt und zeigte 102—103° Siedpunkt. Zunächst liess ich äquivalente Mengen auf einander einwirken und erhitzte 3,8 gr Aethylenchlorobromid mit 7,8 gr Jodcalcium.

Der Röhreninhalt war fast vollständig fest nach beendeter Einwirkung; er wurde mit Wasser behandelt, wobei farblose Krystallnadeln zurückblieben, welche den Schmelzpunkt 81° zeigten und sich bei höherer

1) Berichte der chem. Gesellschaft 1876, 1607.
2) Tübinger Inaugural-Dissertation 1882.

Temperatur zersetzten. Somit war das Chlorobromid in Aethylenjodid umgesetzt.

Eine Analyse der Calciumhaloide, nach der in der Einleitung angeführten Methode vorgenommen, lieferte folgendes Ergebniss:

Zur Entfärbung des das frei gemachte Jod enthaltenden Schwefelkohlenstoffs waren erforderlich 10,35 ccm einer Zehntel-Normallösung von unterschwefligsaurem Natron (1000 ccm entsprechend 12,6929 gr Jod).

In der analysirten Flüssigkeit waren also an Calcium gebunden:

0,1313 gr J, entsprechend 0,2430 gr AgJ oder 0,1484 gr AgCl.

Nach Wegnahme des Jods wurde mit Silbernitrat ausgefällt und erhalten:

$Ag(Cl+Br) = 2{,}2575$ gr

durch Glühen im Chlorstrom: $Ag(Cl+Cl^1) = 1{,}9614$ gr

Glühverlust $= 0{,}2961$ gr

sonach:

AgBr = 1,2501 gr, entsprechend 0,9540 gr AgCl

AgCl = 1,0074 gr

Umsatz für Chlor = 47,748 %

Umsatz für Brom = 45,217 »

Gesammtumsatz = 92,965 »

Der geringe Unterschied im Umsetzungswerth für Chlor und für Brom ist wohl auf die Schwierigkeit der exakten Trennung von Chlor, Brom und Jod zurückzuführen, so dass man sagen kann, Chlor und Brom haben sich hier beim Umsatz vollständig gleich verhalten. Etwas auffallend mag erscheinen, dass der Umsatz des Chlorobromids grösser ist als der des Aethylenchlorids.

b) $2CH^2Cl \cdot CH^2Br + CaJ^2 =$

Um zu sehen, ob sich zwischen Chlor und Brom, wenn das Jodcalcium gleichzeitig auf beide einwirkt, ein Unterschied feststellen lässt und ob nicht die Möglichkeit zur Darstellung von Chlorojodiden oder Bromojodiden gegeben wäre, liess ich auf Aethylenchlorobromid die Hälfte der äquivalenten Menge Jodcalcium einwirken.

4,1 gr Aethylenchlorobromid wurden mit 4,2 gr Calciumjodid erhitzt.

Nach dem Erhitzen zeigten sich in der Röhre farblose Krystallnadeln, neben einer durch etwas freies Jod schwach bräunlich gefärbten Flüssigkeit. Die Flüssigkeit destillirte bei 104°, während die Krystallnadeln den Schmelzpunkt 79° zeigten und sich bei 85° zersetzten.

Aus der Analyse der anorganischen Salze geht hervor:

Zur Neutralisation des im Schwefelkohlenstoff gelösten Jods waren erforderlich 2,75 ccm der Zehntelnormallösung von unterschwefligsaurem Natron (1000ccm entsprechend 12,6929 gr Jod). Das an Calcium gebundene Jod betrug somit

0,0349 gr, entprechend 0,0645 gr AgJ oder
0,0394 gr AgCl.

Nach Entfernung des Jods wurde mit Silbernitrat ausgefällt; man erhielt

$Ag(Br+Cl) = 1{,}3585$ gr

nach dem Glühen im Cl-strom: $Ag(Cl+Cl^1) = 1{,}1804$ gr

Glühverlust $= 0{,}1781$ gr

Danach berechnet sich:

AgBr = 0,7522 gr, entsprechend 0,5741 gr AgCl
AgCl = 0,6063 gr.

Umsatz von Chlor = 49,704 %
Umsatz von Brom = 47,065 »
Gesammtumsatz = 96,769 »

Auch hier sind wohl die Abweichungen der Werthe für den Umsatz von Chlor und von Brom lediglich auf die Methode der Analyse zurückzuführen, so dass sich Chlor und Brom ganz gleich verhalten würden.

Einwirkung auf Aethylidenchlorobromid.

a) $CH^3 \cdot CHClBr + CaJ^2 =$

Zunächst wurde ein Versuch gemacht mit äquivalenten Mengen Chlorobromid und Jodcalcium.

Ich erhitzte 2,65 gr Aethylidenchlorobromid, von Vollmar [1]) dargestellt und bei 81,5° siedend, mit 5,5 gr Jodcalcium.

Die Röhre zeigte beim Oeffnen eine braune Flüssigkeit, welche, nachdem sie entfärbt worden, bei 83° zu sieden anfieng und im Siedpunkt allmälig bis gegen 165° stieg. Es konnte hieraus eine theilweise Umsetzung entnommen werden.

Die Analyse der Calciumhaloide ergab:

Der das freigemachte Jod enthaltende Schwefelkohlenstoff brauchte zur Entfärbung 28,4 ccm der Lösung von unterschwefligsaurem Natron; diese entsprechen

0,3604 gr J, 0,6670 gr AgJ und 0,4074 gr AgCl.

---

1) Tübinger Inaugural-Dissertation 1882.

Die noch übrigen Haloidsalze wurden mit salpetersaurem Silber ausgefällt und man erhielt

$Ag(Cl+Br) = 0{,}7743$ gr

nach dem Erhitzen im Cl-strom $Ag(Cl+Cl^1) = 0{,}6710$ gr

Glühverlust $= 0{,}1033$ gr

Es berechnet sich danach:

$AgBr = 0{,}4360$ gr; entsprechend 0,3327 gr AgCl

$AgCl = 0{,}3383$ gr

Umsatz für Chlor = 31,370 %

Umsatz für Brom = 30,851 »

Gesammtumsatz = 62,221 »

b) $2CH^3 \cdot CHClBr + CaJ^2 =$

Um auf das Aethylidenchlorobromid nun die Hälfte der äquivalenten Menge Jodcalcium einwirken zu lassen, brachte ich 2,2 gr Chlorobromid zusammen mit 2,3 gr Jodcalcium.

Nach dem Erhitzen befand sich in der Röhre eine dunkelbraune Flüssigkeit; geringe Kohlenausscheidung war zu bemerken. Die Flüssigkeit gieng, nachdem das freie Jod entfernt worden, anfangs bei 82—84° über, dann stieg der Siedpunkt allmälig über 170°, wobei die Flüssigkeit sich zersetzte unter Abscheidung von Jod.

Die anorganischen Salze lieferten bei der Analyse folgendes Ergebniss:

Zur Bindung des freigemachten, in Schwefelkohlenstoff aufgenommenen Jods waren erforderlich 13,6 ccm der Lösung von unterschwefligsaurem Natron, entsprechend

0,1726 gr J, 0,3195 gr AgJ und 0,1951 gr AgCl.

Beim Fällen der nun noch übrigen Haloidsalze mit Silberlösung erhielt man:

$$Ag(Cl+Br) = 0{,}6829 \text{ gr}$$

nach dem Glühen im Cl-gas: $Ag(Cl+Cl^1) = 0{,}5935$ gr

$$\text{Glühverlust} = 0{,}0894 \text{ gr}$$

Daraus folgt:

AgBr = 0,3774 gr, entsprechend 0,2880 gr AgCl

AgCl = 0,3055 gr.

Umsatz für Chlor = 38,739 %

Umsatz für Brom = 36,520 »

Gesammtumsatz = 75,259 »

Aus diesen beiden zuletzt beschriebenen Versuchen geht wieder das völlig gleiche Verhalten von Chlor und Brom beim Umsatz hervor. Es entsteht Aethylidenjodid, und wenn ein Ueberschuss von Chlorobromid vorhanden, bleibt dieses unverändert. Der Umsatz ist grösser beim Chlorobromid als beim entsprechenden Aethylidenchlorid.

Es möge hier auf die Beobachtung von Borodin[1]) hingewiesen werden, dass bei der Einwirkung von 2 Aequivalenten Quecksilberchlorid auf 1 Aequivalent Jodoform die Verbindung $CHCl^2J$ entsteht, sowie auf die von Henry[2]), dass bei Einwirkung von Quecksilberbromid und Alkohol auf Chlorjodäthylen das Chlorobromid sich bildet, und die von Friedel und Silva[3]), dass beim Kochen von Propylenbromid mit Quecksilberchlorid Propylenchlorobromid erhalten wird. Danach erscheinen die Ergebnisse meiner Ver-

1) Ann. für Chemie 126, 239.

2) Berichte der chem. Gesellschaft 1870, 598.

3) Berichte der chem. Gesellschaft 1870, 505.

suche auffallend; da aber in diesen drei Fällen die Halogenverbindungen des zweiwerthigen Quecksilbers angewendet wurden, so ist wohl die Bildung von gemischten organischen Halogensubstitutionsprodukten lediglich dem Einfluss des Quecksilbers zuzuschreiben und nicht einem Unterschied zwischen Chlor und Brom. Der Versuch von Henry bestätigt nur die Thatsache, dass Quecksilber, mit seinem hohen Atomgewicht, das Jod vor dem Chlor oder Brom bevorzugt.

Einwirkung auf Chloral $CCl^3 \cdot CHO$.

$$2CCl^3 \cdot CHO + 3CaJ^2 =$$

In der Hoffnung, das noch nicht dargestellte Jodal zu erhalten, liess ich 8,5 gr Jodcalcium auf 2,8 gr Chloral einwirken.

Nach dem Erhitzen war in der Röhre fast alle Flüssigkeit verschwunden, eine bedeutende Ausscheidung von Jod war eingetreten; es zeigte sich kein Druck beim Oeffnen der Röhre. Eine Bildung von Chloroform und Kohlendioxyd, wie sie Amato [1]) bei dem Erhitzen von Chloral mit Kaliumjodid beobachtete, war nicht eingetreten. Es scheint sich das Jodal aus dem Chloral zu bilden, aber sofort wieder zu zerfallen unter Abgabe des Jods.

Die Analyse der Calciumsalze stellte fest, dass 96 % des Jodcalciums in Chlorcalcium verwandelt waren.

1) Berichte der chem. Gesellschaft 1876, 83.

Einwirkung auf Chlorpikrin $CCl^3(NO^2)$.

$$2CCl^3(NO^2) + 3CaJ^2 =$$

Während bei gewöhnlicher Temperatur Jodcalcium und Chlorpikrin nicht auf einander einwirkten, zeigte sich bei 45° die beginnende Reaktion unter Ausscheidung von Jod. Ich erhitzte 15 Stunden lang bei 65°, bis der grösste Theil der Flüssigkeit verschwunden war. In der Röhre zeigte sich Abscheidung von Jod und Kohle; ein Druck entstand nicht beim Oeffnen. Die anorganischen Salze bestanden aus Chlorcalcium, Jodcalcium und Calciumcarbonat; letzteres nur in geringer Menge.

Wie ersichtlich, geht die Umsetzung vor sich, doch unter sofortiger Zersetzung des gebildeten Jodids, das vielleicht gar nicht existenzfähig ist, da ja schon Brompikrin nur im Vacuum destillirt werden kann.

Einwirkung auf Marignac's Oel.

$$CCl^2(NO^2)^2 + CaJ^2 =$$

Die Einwirkung von Calciumjodid auf Dichlordinitromethan hatte dasselbe Resultat wie im vorhergehenden Versuch, nur dass beim Oeffnen der Röhre ein Gas entwich, welches durch die Analyse festgestellt wurde als ein Gemenge von Kohlendioxyd, Sauerstoff und Stickstoff.

Die anorganischen Salze bestanden wieder aus Chlor- und Jodcalcium, neben etwas kohlensaurem Kalk.

Vermuthlich bildet sich durch Umsatz Dijoddinitromethan, das aber keine oder geringe Existenzfähigkeit besitzt und darum sofort zerfällt.

Versuche mit wasserfreiem Jodcalcium.

Da die bisherigen Versuche sämmtlich mit dem krystallwasserhaltigen Calciumjodid angestellt worden waren, so wollte ich zur Vergleichung einige Umsetzungen mit wasserfreiem Salz bewirken. Zu dem Ende wurde das Calciumjodid im Vacuum erhitzt, bis alles Wasser ausgetrieben war; es bildet dann ein weisses, lockeres Pulver.

Ich erhitzte wie bisher äquivalente Mengen des wasserfreien Calciumjodids mit organischen Chloriden im luftleer gepumpten Rohr.

Chloroform mit Calciumjodid zusammengebracht und 120 Stunden lang einer Temperatur von 75° ausgesetzt, zeigte nicht die geringste Umsetzung in Jodoform. Erst bei 120° liess sich die allmälige Bildung von Jodoform erkennen.

Aethylenchlorid setzt sich mit wasserfreiem Jodcalcium bei 75° nicht um; die Umwandlung fängt erst über 80° an, wobei gleichzeitig der Zerfall des Aethylenjodids beginnt.

Es erhellt aus diesen Beobachtungen, dass das Jodcalcium mit Krystallwasser sich viel reaktionsfähiger erweist als das wasserfreie, indem es namentlich auch die Umsetzung der Chloride bei einer viel niedrigeren Temperatur bewerkstelligt; so kann es zur Darstellung von Jodiden Verwendung finden, bei welchen eine hohe Umsetzungstemperatur in Folge ihrer geringen Beständigkeit ganz ausgeschlossen ist. Van Romburgh's [1]) Bericht, dass er bei der Einwirkung von

1) Recueil des travaux chimiques des Pays Bas, 1. Bd. p. 151.

Jodcalcium auf Aethylenchlorid nur eine geringe Ausbeute erhielt, ist wohl darauf zurückzuführen, dass hier wasserfreies Salz verwendet wurde.

Das Krystallwasser scheint auf die organischen Verbindungen keine zersetzende Wirkung auszuüben, da sich selbst das gegen Wasser so empfindliche Acetyljodid bildet; wahrscheinlich bleibt das Wasser, so lange die Temperatur nicht hoch über dem Schmelzpunkt des Calciumsalzes, fest gebunden an das Jodcalcium, bezw. an das entstehende Chlorcalcium.

Für die verschiedene Wirkung des wasserhaltigen und des wasserfreien Jodcalciums lassen sich zwei Erklärungen geben. Es kann die grössere Befähigung des wasserhaltigen Salzes, einen Umsatz zu bewirken, darauf beruhen, dass es bei niederer Temperatur schmilzt und dann in innigere Berührung mit der organischen Substanz kommt; die einzelnen Molekel haben zugleich durch das dazwischen gelagerte Krystallwasser einen lockereren Zusammenhang und vermögen darum leichter die Halogenatome auszutauschen. Man kann aber auch denken, dass bei dem wasserhaltigen Salz das Wasser zunächst auf das Calciumjodid einwirkt und etwas Jodwasserstoff erzeugt; dieser vollzieht dann die Umsetzung des organischen Chlorids in Jodid unter Bildung von Chlorwasserstoff, welch' letzterer wieder auf das Jodcalcium einwirkt u. s. f.

Um zu entscheiden, welche von diesen beiden Erklärungen die richtigere ist, brachte ich in ein Rohr Chloroform, wasserfreies Calciumjodid und eine Quantität trockenes Chlorwasserstoffgas. Nach zehnstündigem Erhitzen bei 80° zeigte sich in der Röhre Jod-

ausscheidung, aber keine Bildung von Jodoform. Der Chlorwasserstoff hat das Calciumjodid zersetzt unter Bildung von Jodwasserstoff, der letztere jedoch hatte nicht substituirend gewirkt, sondern sich zersetzt.

Es scheint also die günstigere Wirkung des Jodcalciums mit Krystallwassergehalt in seinem niedrigen Schmelzpunkt zu liegen.

In der folgenden Tabelle sind die Chloride und Bromide zusammengestellt, bei welchen ich eine Umsetzung in Jodid versuchte, zugleich mit der Grösse des Umsatzes, der eingetreten war. Die einzelnen Gruppen enthalten die von demselben Kohlenwasserstoff sich ableitenden Substitutionsprodukte, geordnet nach der Anzahl der Halogenatome.

Name	Formel	Umsatz in Prozenten
Chlorbenzol	C^6H^5Cl	0 [1]
Methylenchlorid	CH^2Cl^2	63,383
Chloroform	$CHCl^3$	17,401
Tetrachlorkohlenstoff	CCl^4	14,443
Aethylenchlorobromid	$CH^2Cl \cdot CH^2Br$	92,965
Aethylenchlorid	$CH^2Cl \cdot CH^2Cl$	86,254
Aethylidenchlorobromid	$CH^3 \cdot CHClBr$	62,221
Aethylidenchlorid	$CH^3 \cdot CHCl^2$	40,600
Monochloräthylenchlorid	$CH^2Cl \cdot CHCl^2$	7,290
symm. Tetrachloräthan	$CHCl^2 \cdot CHCl^2$	1,323
Pentachloräthan	$CHCl^2 \cdot CCl^3$	1,720
Hexachloräthan	$CCl^3 \cdot CCl^3$	0
Allylchlorid	$CH^2 : CH \cdot CH^2Cl$	96,294
Isopropylbromid	$CH^3 \cdot CHBr \cdot CH^3$	82,066
Propylbromid	$CH^3 \cdot CH^2 \cdot CH^2Br$	76,648
Trichlorhydrin	$CH^2Cl \cdot CHCl \cdot CH^2Cl$	59,150 [2]
Chloracetylchlorid	$CH^2Cl \cdot COCl$	100 [2]
Chloressigsäureester	$CH^2Cl \cdot COOC^2H^5$	93,048
Dichloressigsäureester	$CHCl^2 \cdot COOC^2H^5$	91,923
Acetylchlorid	$CH^3 \cdot CO \cdot Cl$	39,258

1) Bei höherer Temperatur Spuren von Umsatz.
2) Vollständige Zersetzung des organischen Jodids.

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit geht, mit Rücksicht auf die in derselben zur Lösung bestimmte Aufgabe, hervor, dass bei dem Umsatz zwischen organischen und anorganischen Halogenverbindungen Gesetzmässigkeiten stattfinden, welche von der Zusammensetzung und der Constitution der organischen Verbindungen abhängen.

Zwischen den Halogenderivaten der Fettreihe und der aromatischen Reihe besteht ein wesentlicher Unterschied, indem nur die ersteren zu einem leichten Austausch der Halogenatome befähigt sind. Bei den Benzolderivaten bewahren die Seitenketten wie gewöhnlich den Charakter der Fettverbindungen, was Oppenheim [1]), Brix und Romburgh am Benzylchlorid nachgewiesen.

Innerhalb der Klasse der Paraffinderivate finden in Beziehung auf den Umsatz nur graduelle Unterschiede statt. Es gelingt überall, die Substitution des einen Halogenatoms durch ein anderes zu bewirken, sofern nur ein geeignetes anorganisches Haloid verwendet wird; die Möglichkeit einer Umsetzung ist bei jeder Zusammensetzung und Constitution der substituirten Fettverbindung gegeben, worüber noch zu vergleichen die in der Arbeit von Brix aufgestellte Tabelle über bisher veröffentlichte Beobachtungen dieser Art.

Chlor und Brom lassen sich mit gleicher Leichtigkeit durch Jod ersetzen; die Grösse des Umsatzes bei den Chlorobromiden scheint sogar darauf zu deuten,

---

1) Berichte der chem. Gesellschaft 1870, 442.

dass das dem Jod näher stehende Brom sich leichter substituiren lässt als Chlor.

Wie die gegebene Tabelle zeigt, geschieht bei den Halogensubstitutionsprodukten eines und desselben Kohlenwasserstoffs der Austausch der Halogenatome um so schneller, je weniger Halogenatome in der Verbindung sind. Bei isomeren Körpern ist der Umsatz um so grösser, je mehr die Halogenatome in der Molekel vertheilt sind.

Die Monohalogenderivate weisen einen grösseren Umsatz auf in den Isoverbindungen als in den normalen.

Auffallend ist die Grösse des Umsatzes bei solchen Verbindungen, welche die Gruppe C=O enthalten. Bei den gechlorten Essigsäureestern beträgt der Umsatz 93 und 91 %, bei Chloracetylchlorid 100 und bei Chloral 96 %; bei den beiden letzteren Verbindungen liess sich allerdings ein Umsatz nur aus der Analyse der anorganischen Salze entnehmen. Bei Acetylchlorid andererseits, wo das Halogenatom an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist wie der Sauerstoff, ist der Umsatz nur 39 %.

Die Versuche mit den Chlorobromiden zeigen, dass wenn ein Halogenatom durch Jod ersetzt wird, sofort auch das andere der gleichen Substitution unterliegt; es gelingt nicht, Chlorojodide oder Bromojodide aus Chlorobromiden darzustellen.

Diese Verhältnisse bedürfen aber noch einer weiteren Aufklärung durch das Experiment, namentlich wäre noch zu ermitteln, in welchem Zusammenhang meine Beobachtungen stehen mit den bereits ange-

führten der Bildung von gemischten organischen Halogenverbindungen bei der Einwirkung von Quecksilberhaloid. Die von Lössner [1]) angegebene Bildung von Aethylenchlorobromid aus Aethylenbromid und Antimonpentachlorid ist der Wirkung des freiwerdenden Chlors beizumessen, also kein den meinigen ganz analoges Beispiel; bei überschüssigem Antimonpentachlorid entsteht Aethylenchlorid.

Auffallend ist, dass, mit Ausnahme des schon erwähnten Versuchs von Borodin [2]), in welchem aus Jodoform und Sublimat Dichlorjodmethan entsteht, und des analogen von Bouchardat [3]), in welchem aus Jodoform durch Einwirkung von Brom Dibromjodmethan gebildet wird, die von Simpson [4]) gemachte Beobachtung der Bildung von Aethylidenchlorojodid aus Aethylidenchlorid und Aluminiumjodid der einzige bis jetzt bekannte Fall ist, wo ein organisches Chlorojodid oder Bromojodid durch Substitution erzeugt würde. Alle bekannten Verbindungen dieser Art sind erhalten worden durch Addition sei es von Chlorjod oder Bromjod zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen, sei es von Halogenwasserstoff zu den Haloidsubstitutionsprodukten der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Die Bildung von Chlorobromiden bei der Einwirkung von Antimonpentachlorid oder Quecksiberchlorid auf organische Bromide, oder bei der Einwirkung von

---

1) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, 1876, 304.
2) Annalen für Chemie, 126, 239.
3) Ann. für Chemie, 22, 233.
4) Bulletin de la société chimique de Paris, 31, 411.

Brom auf Chlorojodide ist mehrfach beobachtet worden; doch sind auch hier keine Fälle bekannt, in welchen die Bildung der Chlorobromide durch einen eigentlichen doppelten Umsatz geschehe.

Darf man die Ergebnisse der überhaupt geringen Zahl von Beobachtungen verallgemeinern, so erscheint es möglich, schon gebundenes Jod nur theilweise durch Chlor oder Brom zu ersetzen, nicht aber für die beiden letzteren in organischen Verbindungen theilweise Jod einzuführen.

Für die synthetische Chemie liefern meine Versuche folgendes Ergebniss:

Die organischen Jodide der Paraffinklasse lassen sich immer darstellen aus den entsprechenden Chloriden, Bromiden oder Chlorobromiden durch Einwirkung eines anorganischen Jodids, sofern die organische Jodverbindung überhaupt existenzfähig ist und sofern das geeignete anorganische Jodid verwendet wird. In letzterer Beziehung erweist sich vor allen Calciumjodid als vortreffliches Umsatzmittel.